



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 02 297.2

Anmeldetag: 19. Januar 2001

Anmelder/Inhaber: Ivoclar Vivadent AG, Schaan/LI

Bezeichnung: Dentalmaterialien auf der Basis von Metalloxid-Clustern

IPC: A 61 K 6/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D - 22607 HAMBURG

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL (- 1992)
DR. ULRICH GRAF STOLBERG (- 1998)
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD von KAMEKE
DIPL.-BIOL. INGEBORG VOELKER
DR. PETER FRANCK
DR. GEORG BOTH
DR. ULRICH-MARIA GROSS
DR. HELMUT von HEESCH
DR. JOHANNES AHME
DR. HEINZ-PETER MUTH
DIPL.-ING. LARS MANKE
DR. MARTIN WEBER-QUITZAU
DR. BERND JANSSEN
DR. ALBRECHT von MENGES

Ivoclar Vivadent AG
Bendererstr. 2

FL-9494 Schaan
Liechtenstein

RECHTSANWALT
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEY
DR. FRANK DETTMANN

P54779 HPM/wa/wo
Januar 2001

Dentalmaterialien auf der Basis von Metalloxid-Clustern

Die Erfindung betrifft Dentalmaterialien auf der Basis von polymerisierbaren Metalloxid-Clustern.

Polymerisierbare Zusammensetzungen, die neben organischen Monomeren polymerisierbare Metallverbindungen enthalten, sind bekannt.

Die US 2,502,411 offenbart Zusammensetzungen, die neben ungesättigten polymerisierbaren organischen Verbindungen ein Zirkonylacrylat enthalten, das durch Umsetzung eines wasserlöslichen Zirkoniumsalzes mit einem Salz der (Meth)acrylsäure erhältlich ist. Die Zirkoniumverbindung soll die Benetzbarkeit von Keramiken, Metallen und Cellulose verbessern. Angaben zur Struktur der Zirkonylacrylate werden nicht gemacht.

Die DE 31 37 840 C2 offenbart kristallines Zirkonmethacrylat der allgemeinen Formel $Zr_4(MAS)_{10}O_2X_2(H_2O)_{2-4}$, in der MAS das Anion der

Methacrylsäure und X ein Anion aus der Gruppe Hydroxid, Alkoxid, Halogenid und Carboxylat ist. Die Verbindungen sollen sich als Vernetzungsmittel bei der Herstellung von Vinylpolymerisaten durch radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren eignen.

5

Schubert et al., Chem. Mater. 4 (1992) 291, beschreiben die Herstellung und Charakterisierung von methacrylatmodifizierten Titan- und Zirkoniumalkoxiden, die durch Umsetzung der entsprechenden Metallalkoholate mit Methacrylsäure zugänglich sind, und

10 Kickelbick und Schubert, Chem. Ber./Recueil 130 (1997) 473, von kristallinen Oxo-zirkoniummethacrylat-Clustern der Formeln $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ und $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ in denen OMc das Anion der Methacrylsäure ist.

15 Die DE 41 33 494 C2 offenbart Dentalharzmassen auf der Basis von polymerisierbaren Polysiloxanen, die durch hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer Silane hergestellt werden, von denen mindestens eines durch einen 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest oder eine ethylenisch ungesättigte Gruppe substituiert
20 ist.

Aus der DE 44 16 857 C1 sind hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die einen geradkettigen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4
25 bis 50 Kohlenstoffatomen enthalten.

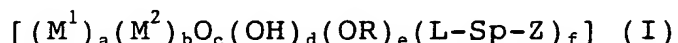
Die EP 1 022 012 A2 und die US 6,096,903 offenbaren Dentalmaterialien auf der Basis von polymerisierbaren und hydrolysierbaren methacrylatmodifizierten bzw. oxetangruppenhaltigen Silanen.

30

Silane des oben beschriebenen Typs lassen sich allein oder zusammen mit anderen hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen zu anorganischen Netzwerken kondensieren, die dann über die in den Silanen enthaltenen C=C-Doppelbindungen durch ionische oder
35 radikalische Polymerisation unter Ausbildung von anorganisch-organischen Netzwerken gehärtet werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Dentalmaterialien mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

- 5 Diese Aufgabe wird durch Dentalmaterialien gelöst, die mindestens einen Cluster gemäß der allgemeinen Formel (I)



- 10 enthalten, in der

- M^1, M^2 unabhängig voneinander jeweils für ein Metallatom der III. oder V. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente stehen;
- 15 R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;
L eine koordinierende Gruppe mit 2 bis 6 komplexierenden Zentren ist;
- Sp eine Spacergruppe ist oder entfällt;
Z eine polymerisationsfähige Gruppe ist;
- 20 a eine Zahl von 1 bis 20 ist;
b eine Zahl von 0 bis 10 ist;
c eine Zahl von 1 bis 30 ist;
d, e unabhängig voneinander jeweils eine Zahl von 0 bis 30 sind;
- 25 f eine Zahl von 2 bis 30 ist.

- Die jeweiligen Werte der Indices a bis f können in Abhängigkeit von der Art, Zahl und Wertigkeit der Metalle und Liganden variieren. Dabei nehmen die Indices c, d, e und f vorzugsweise solche Werte an, daß die positiven Ladungen der Metalle M^1 und M^2 vollständig ausgeglichen werden und der Cluster neutral ist. Der Cluster kann jedoch auch positiv oder negativ geladen sein. In diesem Fall wird die Ladung des Clusters durch geeignete Gegenionen, wie beispielsweise H^+ , Alkali- oder Erdalkalimetallionen,
- 30 NH_4^+ , $NR^0_4^+$ mit $R^0 = \text{Alkyl}$, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyl, bzw. OH^- R^1-COO^- mit $R^1 = \text{Alkyl}$, vorzugsweise C_1 - bis C_{10} -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder Halogenid, vorzugsweise F^- oder
- 35

Cl^- , kompensiert. Die Cluster (I) weisen beispielsweise eine Ladung von -4 bis +4, insbesondere +1 bis +4 auf.

Die Gruppe L kann chelatisierend oder verbrückend sein, d.h. die komplexierenden Zentren der Gruppe L können mit dem gleichen Metallatom oder vorzugsweise mit zwei oder mehreren unterschiedlichen Metallatomen verbunden sein.

Der Ligand (L-Sp-Z) kann neutral sein oder eine negative Ladung aufweisen. Neutrale Liganden oder Liganden mit einer ein- bis dreifachen negativen Ladung sind bevorzugt.

Die im Cluster vorhandenen Liganden (L-Sp-Z) können gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind Cluster, die 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Arten von Liganden (L-Sp-Z) enthalten. Beispielsweise können in dem Cluster $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{Methacrylat})_{12}$ zwei Methacrylat-Liganden durch Allylacetoacetat ersetzt werden. Der resultierende Cluster hat die Formel $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{Methacrylat})_{10}(\text{Allylacetoacetat})_2$, wobei sowohl Methacrylat als auch Allylacetoacetat Liganden des Typs (L-Sp-Z) sind, d.h. der Cluster enthält zwei Arten von Liganden des Typs (L-Sp-Z).

Weiter bevorzugt sind Cluster, die nur einen geringen Anteil an Alkoxygruppen enthalten ($d > e$). Vorzugsweise ist $e \leq (a+b)$, besonders bevorzugt ist $e = 0$.

Unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen für die einzelnen Variablen sind:

- 30 M^1, M^2 = unabhängig voneinander Ti und/oder Zr;
R = eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen;
L = α -Hydroxycarboxylat ($-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$), α -Aminocarboxylat ($-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$), β -Diketonat ($[-\text{C}(-\text{O}^-)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{R}^k]$; mit
35 R^k = Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_6 -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - bis C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl, Sul-

fonat ($-\text{SO}_3^-$) oder Phosphonat ($-\text{PO}_3^{2-}$), besonders bevorzugt Carboxylat ($-\text{COO}^-$);

5 Sp = eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Oxyalkylengruppe 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 bis 6 Sauerstoffatomen oder eine Arylengruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei der Spacer Sp eine oder mehrere, vorzugsweise 0 bis 2 der Gruppen O, S, CO-O, O-CO, CO-NH, NH-CO, O-CO-NH, NH-CO-O, und NH enthalten kann;

10 besonders bevorzugt ist Sp eine Alkylengruppe mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder entfällt;

● Z = eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, eine Epoxid-, Oxetan-, Vinylether-, 1,3-Dioxolan-, Spiroorthoester-,
15 besonders bevorzugt eine Methacryl- und/oder Acrylgruppe;

a = 2 bis 11;

b = 0 bis 4.

20 Die Werte der Indices c, d, e und f korrelieren auch hier mit der Zahl und Ladung der Metallatome. Vorzugsweise nehmen sie solche Werte an, daß die Ladung des Clusters ausgeglichen ist. Typische Werte für c sind im Fall der bezogenen Cluster 1 bis 11, insbesondere 2 bis 5, für d und e 0 bis 10 und insbesondere
25 0 bis 8, für f 4 bis 20 und insbesondere 6 bis 15.

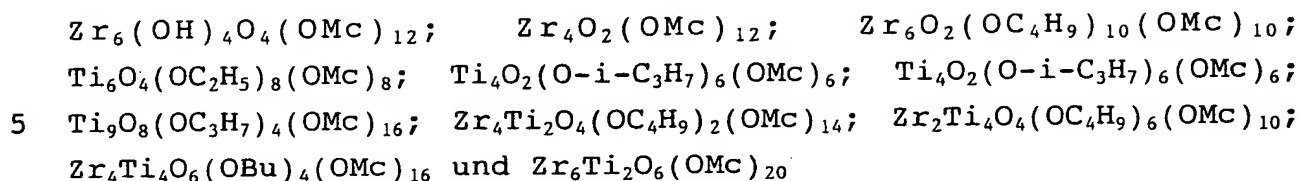
Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist $M^1 = M^2$. Ganz besonders bevorzugt sind Cluster, in denen M^1 und M^2 jeweils Zirkonium sind.

30

Die polymerisierbaren Gruppen Z sind vorzugsweise direkt oder durch einen kurzen Spacer über Carboxylatgruppen an die Metallzentren gebunden.

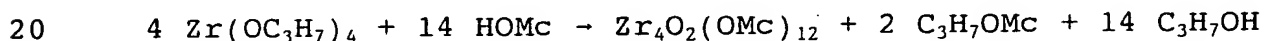
35 Besonders bevorzugte Liganden des Typs (L-Sp-Z) sind Acrylat, Methacrylat, Oleat, Allylacetoacetat und Acetoacetoxyethylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Cluster sind:



wobei OMc jeweils für eine Methacrylatgruppe steht. Ebenso bevorzugt sind die Cluster, die anstelle der Methacrylatgruppen
10 Acrylatgruppen enthalten.

Die Clustere gemäß Formel (I) lassen sich durch Umsetzen von Metallalkoxiden mit geeigneten polymerisationsfähigen Liganden herstellen, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasser. Beispiels-
15 weise ergibt die Umsetzung von Zirkonium(IV)-propoxid ($\text{Zr}(\text{O-C}_3\text{H}_7)_4$) mit einem vierfachen molaren Überschuß an Methacrylsäure (HOMc) Cluster der Zusammensetzung $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$ (G. Kickelbick, U. Schubert, Chem. Ber./Recueil 130 (1997) 473):



Darüberhinaus können geeignete Cluster durch den Austausch von Liganden gegen polymerisationsfähige Liganden hergestellt werden. Beispielsweise ergibt die Umsetzung von Titanoxid-Clustern
25 $\text{Ti}_a\text{O}_c(\text{OOCR}^\alpha)_e$ mit ungesättigten Carbonsäuren (HOOCR^β) Cluster der Zusammensetzung $\text{Ti}_a\text{O}_c(\text{OOCR}^\alpha)_{e-u}(\text{OOCR}^\beta)_u$. Konkret ergibt die Umsetzung des Titancarboxylat-Clusters $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_8(\text{Acetat})_8$ mit Methacrylsäure (HOMc) den Cluster $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_8(\text{Acetat})_{8-u}(\text{OMc})_u$.

Alternativ können geeignete Cluster durch Derivatisierung anorganischer Cluster erhalten werden. Beispielsweise ergibt die
30 Umsetzung von $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ mit Trichlor- oder Triethoxysilanen R^ySiQ_3 ($\text{Q} = \text{Cl}$ oder OC_2H_5) in denen R^y eine polymerisierbare Gruppe enthält, polymerisierbare Cluster der Zusammensetzung
35 $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{OSi}_2\text{R}_2)^{4-}$.

Die Cluster gemäß Formel (I) stellen Stoffe hoher Reaktivität dar, die allein oder vorzugsweise in Kombination mit anderen polymerisierbaren Komponenten durch Polymerisation zu mechanisch stabilen Schichten, Form- und Füllkörpern verarbeitet werden können. Diese zeichnen sich durch einen sehr geringen Anteil an durch Lösungsmittel herauslösbare Monomere und eine hohe Stabilität auch unter feuchten Bedingungen aus. Die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Materialien werden durch Wasserlagerung nicht beeinträchtigt.

10

Zur Härtung werden die polymerisierbaren Cluster oder Mischungen der Cluster mit weiteren polymerisierbaren Komponenten vorzugsweise mit einem Initiator für die ionische oder radikalische Polymerisation versetzt. In Abhängigkeit von der Art des verwendeten Initiators kann die Polymerisation thermisch, durch UV- oder sichtbares Licht initiiert werden. Außerdem können die Mischungen weitere Additive, wie beispielsweise Farbmittel (Pigmente oder Farbstoffe), Stabilisatoren, Aromastoffe, mikrobiozide Wirkstoffe, Weichmacher und/oder UV-Absorber enthalten. Die Cluster gemäß Formel (I) und deren Mischungen eignen sich insbesondere zur Verwendung als Dentalmaterialien oder zur Herstellung von Dentalmaterialien. Unter Dentalmaterialien werden vorzugsweise Adhäsive, Beschichtungsmaterialien, Zemente und insbesondere Füllungsmaterialien verstanden.

25

Die Cluster gemäß Formel (I) weisen aufgrund ihres hohen Molekulargewichts nur eine geringe Flüchtigkeit auf und lassen sich daher weitgehend unbedenklich verarbeiten. Durch die Größe und Gestalt sowie die Anzahl der polymerisierbaren Gruppen der Cluster können die Vernetzungsdichte und damit die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul und Festigkeit und das Quellverhalten in organischen Lösungsmitteln der ausgehärteten Materialien gezielt eingestellt werden. Größe und Gestalt der Cluster wie auch die Zahl der polymerisierbaren Gruppen pro Metallatom sind durch Variation der Syntheseparameter kontrollierbar. Die Clustergröße und -gestalt wird maßgeblich durch das Verhältnis von Metalloxid zu Ligand im Eduktgemisch bestimmt, daneben aber

35

auch durch die Art der Reste R in ein eingesetzten Alkoxiden $M^1(OR)_n$ bzw. $M^2(OR)_n$. Weiterhin lassen sich die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Flexibilität über den Abstand zwischen den Metallzentren und polymerisierbaren Resten, d.h. über die Länge der Spacergruppen -Sp-, beeinflussen.

Bei den Clustern gemäß Formel (I) sind die polymerisationsfähigen Gruppen an eine kompakte partikuläre Clusterstruktur fixiert. Dies hat zur Folge, daß bei der Polymerisation harte Produkte mit einer hohen Vernetzungsdichte erhalten werden. Die Cluster stellen dreidimensionale Moleküle mit definierter räumlicher Gestalt und Größe dar und erlauben bei der Copolymerisation mit anderen Komponenten die Einstellung einer für den jeweiligen Zweck optimalen Vernetzungsdichte. Die Gestalt der Cluster gewährleistet eine vollständige Einbindung der Cluster in das Polymernetzwerk. Sie stellt eine einheitliche Umgebung für alle polymerisierbaren organischen Liganden sicher, so daß diese bezüglich ihrer Reaktion mit organischen Co-Monomeren praktisch gleichwertig sind, was dazu führt, daß sich um jeden Liganden eine einheitliche Polymerstruktur ausbildet.

Darüber hinaus lassen sich durch Art und Anzahl der Metallatome die Abrasivität oder die optischen Eigenschaften wie beispielsweise die Brechzahl variieren.

Als weitere polymerisierbare Komponenten sind solche Stoffe bevorzugt, in denen die Cluster löslich sind, d.h. insbesondere flüssige Materialien. Hier kommen in erster Linie radikalisch oder ionisch polymerisierbare mono- und polyfunktionelle Verbindungen in Betracht, insbesondere polymerisierbare organische Monomere und Silane und Polysiloxane mit polymerisierbaren Gruppen sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Als polymerisierbare organische Monomere sind ethylenisch ungesättigte organische Monomere, insbesondere monofunktionelle oder polyfunktionelle Methacrylate bevorzugt, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Als bevorzugte Beispiele

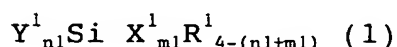
für diese Verbindungen kommen Mono(meth)acrylate, wie Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Benzyl-, Furfuryl, Phenyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, und mehrfunktionelle (Meth)acrylate, wie Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), Pentaerythrittetra(meth)acrylat, sowie die Reaktionsprodukte aus Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten, und OH-gruppenhaltigen (Meth)acrylaten in Frage. Beispiele dafür sind die Umsetzungsprodukte von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-
15 diisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylenmethacrylat (UDMA) oder 2 Mol Hydroxypropylmethacrylat sowie die Umsetzungsprodukte von 2 Mol Glycerindimethacrylat mit 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-
20 diisocyanat, Isophorondiisocyanat oder $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethylxylylen-m-disocyanat. Dabei ist der Einsatz von polyfunktionellen (Meth)acrylaten besonders bevorzugt. Unter polyfunktionellen Verbindungen werden solche mit mehreren polymerisierbaren Gruppen verstanden.

Weiter bevorzugte polymerisierbare organische Monomere sind
25 kationisch polymerisierbare mono- oder polyfunktionelle Monomere, wie 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat, Vinylcyclohexendioxid, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen) bis (3-ethyloxetan) und 3,3-(4-Xylylendioxy)-bis-(methyl-3-ethyl-
30 oxetan).

Als polymerisierbare Silane und Polysiloxane eignen sich insbesondere solche Verbindungen, die radikalisch polymerisierbare Gruppen, vorzugsweise (Meth)acrylgruppen, oder kationisch polymerisierbare Gruppen, vorzugsweise Epoxid-, Oxetan-, Spiroortho-
35 ester oder Vinylethergruppen, aufweisen. Geeignete Silane und Polysiloxane sowie deren Herstellung werden in der DE 41 33 494

C2, DE 44 16 857 C1, EP 1 022 012 A2 und US 6,096,903 beschrieben. Bevorzugte Silane werden nachfolgend aufgeführt. Besonders bevorzugt sind Polysiloxane auf der Basis dieser Silane, wobei die Polysiloxane in Form der Homo- und Cokondensate vor-
5 liegen können.

Bevorzugt sind Silane der allgemeinen Formel (1)



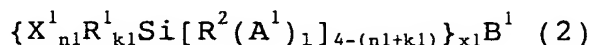
10

in der die Reste X^1 , Y^1 und R^1 gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- R^1 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
15 X^1 = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR^s_2 mit R^s = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 Y^1 = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,
20 n^1 = 1,2 oder 3,
 m^1 = 1,2 oder 3, mit $n^1 + m^1 \leq 4$,

und Silane der allgemeinen Formel (2),

25



in der Reste A^1 , R^1 , R^2 und X^1 gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutungen haben:

- 30 A^1 = O, S, PR^E , POR^E , $NHC(O)O$ oder $NHC(O)ONR^E$, mit R^E = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 B^1 = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B^1 mit mindestens einer (für l = 1 und $A = NHC(O)O$ oder $NHC(O)NR^E$) bzw. mindestens zwei
35 C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R^E = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 R^1 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

- R^2 = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,
 X^1 = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR^{δ}_2 , mit R^{δ} = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
5 n^1 = 1, 2 oder 3,
 k^1 = 0, 1 oder 2,
 l = 0 oder 1,
 x^1 = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung $B^{1'}$ minus 1 entspricht, bzw.
10 gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung $B^{1'}$ ist, wenn $l = 1$ und A für $NHC(O)O$ oder $NHC(O)NR^{\epsilon}$ steht.

Die Silane der allgemeinen Formel (1) und (2) sind hydrolysierbar und polymerisierbar, wobei die Reste X^1 hydrolysierbar und die Reste B^1 und Y^1 polymerisierbar sind und jeweils mindestens ein Rest B^1 , X^1 und Y^1 mit der oben genannten Bedeutung in den Silanen der allgemeinen Formel (1) und (2) vorhanden ist. Polysiloxane auf der Basis der Silane (1) und/oder (2) sind bevorzugte polymerisierbare Komponenten.

Die Alkylreste der Verbindungen (1) und (2) sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, N-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Allyl oder 2-Butenyl.

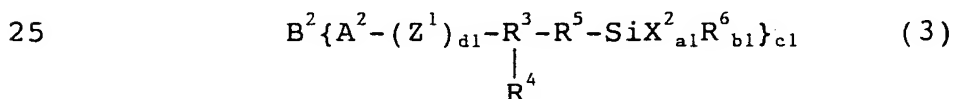
Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl- und Aminoreste leiten sich bevorzugt von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, 5 Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly1.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere 10 Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO₃H und PO₄H₂. Unter den Halogenen sind Fluor, 15 Chlor und Brom bevorzugt.

Die substituierten bzw. unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Gruppen sind über Alkylen- oder über Alkenylenreste, die durch Ether- oder Estergruppen unterbrochen sein können, an 20 das Si-Atom gebunden.

Weiter bevorzugt sind Silane gemäß der Formel (3) sowie darauf basierende Polysiloxane



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

30

B² = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

35

X² = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR⁷₂;

R⁶ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch

Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können;

$R^7 =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

5 $A^2 =$ O, S oder NH für $d^1 = 1$ und $Z^1 = CO$ und $R^3 =$ Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und $R^4 = COOH$; oder

10 $A^2 =$ O, S oder NH für $d^1 = 1$ und $Z^1 = CO$ und $R^3 =$ Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-atome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und $R^4 = H$; oder

15 $A^2 =$ O, S, NH oder COO für $d^1 = 1$ und $Z^1 = CHR^n$, mit R^n gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und $R^3 =$ Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-atome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und $R^4 = OH$; oder

20 $A^2 =$ O, S, NH oder COO für $d^1 = 0$ und $R^3 =$ Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und $R^4 = OH$; oder

25 $A^2 =$ S für $d^1 = 1$ und $Z^2 = CO$ und $R^3 = N$ und $R^4 = H$;

$a^1 =$ 1, 2 oder 3;

$b^1 =$ 0, 1 oder 2;

$a^1 + b^1 =$ 3;

$c^1 =$ 1, 2, 3 oder 4.

30

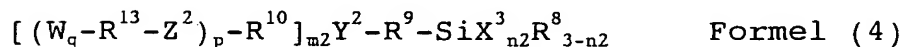
Die Silane der Formel (3) sind über die Reste B^2 polymerisierbar und über die Reste X^2 hydrolysierbar.

Die ggf. vorhandenen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkoxy-, Acyloxy-,
35 Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl- und Aminoreste haben die für die Formeln (1) und (2) definierten Bedeutungen.

Für $a^1 \geq 2$ bzw. $b^1 = 2$ können die Reste X^2 und R^7 jeweils dieselbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben. Der Rest B^2 leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung $B^2(A^2H)_{c1}$ mit mindestens einer C=C-Doppelbindung, wie z.B.

- 5 Vinyl-, Alkyl-, Acryl-, und/oder Methacrylgruppen, und 4 bis 50, vorzugsweise 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise leitet sich B^2 ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Derartige Verbindungen werden auch als (Meth)acrylate bezeichnet.
- 10 Falls die Verbindung $B^2(A^2H)_{c1}$ substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt sein. Die Gruppe $-A^2H$ kann $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ oder $-COOH$ sein und c kann Werte von 1 bis 4 einnehmen.

- 15 Besonders bevorzugt sind Silane gemäß der Formel (4) und darauf basierende Polysiloxane



- 20 in der
- X^3 für ein Halogenatom, eine Hydroxyl-, Alkoxy- und/oder Acyloxygruppe steht;
- n^2 gleich 1 bis 3 ist;
- R^8 für eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkylgruppe steht;
- 25 R^9 für eine Alkylengruppe steht;
- R^{10} für einen p-fach substituierten, geraden, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder aliphatischen organischen Rest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und ggf. 1 bis 6 Heteroatomen steht;
- 30 R^{13} für einen q-fach substituierten, geraden, verzweigten oder cyclischen organischen Rest 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht oder entfällt;
- p gleich 1 bis 2 ist;
- 35 q gleich 1 bis 6 ist;
- Y^2 für $-NR^{11}-$, N oder $-(C=O)-NH-$ steht;

m^2 gleich 2 für $Y^2 = N$ und gleich 1 für $Y = -NR^{11}-$ oder $-(C=O)-NH-$ ist;

R^{11} für eine Alkyl- oder Arylgruppe steht;

Z^2 für O, S, $-(C=O)-O-$, $-(C=O)-NH-$, $-O-(C=O)-NH-$ steht oder
5 entfällt;

W für $CH_2=CR^{12}-$ $-(C=O)-O-$ steht; und

R^{12} für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht.

Geeignete Heteroatome sind Phosphor und vorzugsweise Sauerstoff.

10

Im Zusammenhang mit Formel (4) werden unter Alkyl-, Acyloxy-, Alkoxy-, Alkenylgruppen und Alkylengruppen Reste verstanden, die vorzugsweise 1 bis 25 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4
15 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituierten, wie zum Beispiel Halogenatome, Nitrogruppen oder Alkyloxyreste tragen. Mit Aryl sind Reste, Gruppen oder Substituenten gemeint, die vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen und wie vorstehend angegeben substituiert sein können.

20 Die obigen Definitionen gelten auch für zusammengesetzte Gruppen wie zum Beispiel Alkylaryl- und Arylalkylgruppen. Eine Alkylarylgruppe bezeichnet somit beispielsweise eine wie oben definierte Arylgruppe, die mit einer wie oben definierten Alkylgruppe substituiert ist.

25

Die Alkyl-, Acyloxy-, Alkoxy-, Alkenylgruppen und Alkylengruppen können geradkettig- verzweigt oder cyclisch sein.

Unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen für die
30 einzelnen Variablen der Formel (4) sind:

$X^3 =$ eine Methoxy- und/oder Ethoxygruppe;

$n^2 =$ 2 oder 3;

$R^8 =$ eine C_1 - bis C_3 -Alkylgruppe, insbesondere eine Methyl-
35 gruppe;

$R^9 =$ eine C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe;

R^{10} = ein p-fach substituierter, gerader, verzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder aliphatischer organischer Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und ggf. einem Heteroatom, vorzugsweise einem Sauerstoffatom, besonders bevorzugt ein C_1 - bis C_4 -Alkylrest oder ein monocyclischer Rest mit 4 bis 10, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen;

R^{13} = ein q-fach substituierter, gerader, verzweigter oder cyclischer organischer Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein C_1 - bis C_3 -Alkylrest;

p = 1 oder 2, insbesondere 1;

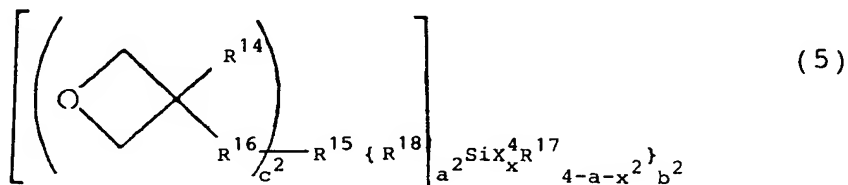
q = 1 oder 2;

Y^2 = N oder $-(C=O)-NH-$;

Z^2 = $-(C=O)-$; und/oder

R^{12} = ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

Weiter bevorzugt sind hydrolysierbare und polymerisierbare Oxetansilane und deren Stereoisomeren entsprechen der allgemeinen Formel (5) sowie darauf basierende Polysiloxane:



wobei die Variablen R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , X^4 , Y^3 , a^2 , b^2 , c^2 , und x^2 , sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

R^{14} = Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1 -bis C_{10} -Alkyl;

- 5 R^{15} = entfällt oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1 -bis C_{18} -Alkylen, C_6 - bis C_{18} -Arylen, C_7 - bis C_{18} -Alkylenarylen oder -Arylenalkylen, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester-, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppe unterbrochen sein können;
- 10 R^{16} = entfällt oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1 -bis C_{18} -Alkylen, C_6 - bis C_{18} -Arylen, C_7 - bis C_{18} -Alkylenarylen oder C_7 - bis C_{18} -Arylenalkylen, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester-, Thioester-, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppe unterbrochen sein oder diese endständig tragen können;
- 15 R^{17} = entfällt oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1 -bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_6 - bis C_{18} -Aryl, C_7 - bis C_{18} -Alkylaryl oder C_7 - bis C_{18} -Arylalkyl, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester-, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppe unterbrochen sein können;
- 20 R^{18} = entfällt oder substituiertes oder unsubstituiertes $-CHR^{20}-CHR^{20}-$, $-CHR^{20}-CHR^{20}-S-R^{19}-$, $-S-R^{19}-$, $-Y^3-CO-NH-R^{19}-$ oder $-CO-O-R^{19}-$;
- 25 R^{19} = substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - bis C_{18} -Alkylen, C_6 - bis C_{18} -Arylen, C_6 - bis C_{18} -Alkylenarylen oder C_6 - bis C_{18} -Arylenalkylen, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester-, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppe unterbrochen sein können;
- 30 R^{20} = Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1 -bis C_{18} -Alkyl oder C_6 bis C_{10} -Aryl;
- 35 X^4 = eine hydrolysierbare Gruppe, nämlich Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy;
- Y^3 = O oder S;
- a^2 = 1, 2 oder 3;
- b^2 = 1, 2 oder 3;
- c^2 = 1 bis 6; und
- x^2 = 1, 2 oder 3;

und mit der Maßgabe, daß (i) $a^2+x^2 = 2, 3$ oder 4 und (ii) a^2 und/oder $b^2 = 1$.

Die obigen Formeln decken jedoch nur solche Verbindungen ab, die
5 mit der Valenzlehre zu vereinbaren sind.

Üblicherweise liegen die Silane gemäß Formel (5) als Stereoisomeren-Gemische und insbesondere als Racemate vor.

10 Die bei den Resten der Formel (5) möglicherweise vorhandenen Ether-, Thioether-, Ester-, Thioester-, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppen sind durch die folgenden Formeln definiert: -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-S-, -S-CO-, -CS-O-, -O-CS-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -O-CO-NH- und -NH-CO-O-.

15

Die in den Formeln (5) möglichen nicht-aromatischen Reste oder nicht-aromatischen Teile der Reste können geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein.

20 In den Silanen gemäß Formel (5) ggf. vorhandenen Alkylreste haben bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele für mögliche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl, sec.- und tert.-Butyl, n-Pentyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl und Octadecyl.

In den Silanen gemäß Formel (5) ggf. vorhandenen Alkenylreste haben bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele für mögliche Alkenylreste sind Vinyl, Allyl- und iso-Butenyl.

30

Bevorzugte Beispiel für mögliche Aryl-Reste der Formel (5) sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Alkoxyreste haben bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiel für mögliche Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, n- Propoxy, iso-Propoxy und tert.-Butoxy.

35 Acyloxyreste haben vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind Acetyloxy und Propionyloxy.

Bevorzugte Alkylenreste der Formel (5) leiten sich von den obigen bevorzugten Alkylresten ab, und bevorzugte Arylenreste leiten sich von den obigen bevorzugten Arylresten ab. Bevorzugte aus einer Kombination von nicht-aromatischem und aromatischem Teil bestehende Reste, wie Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkylenarylen- und Arylenalkylenreste, leiten sich von den obigen bevorzugten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele hierfür sind Benzyl, 2-Phenylethyl und TolyI.

Die genannten substituierten R-Reste der Formel (5) tragen einen oder mehrere einfache Substituenten. Beispiele für diese Substituenten sind Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Hydroxy, Mercapto, Isocyanato, Vinyloxy-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Allyl-, Styryl, Epoxy, Carboxyl, SO_3H , PO_3H_2 oder PO_4H_2 .

Für a^2 , b^2 , c^2 oder $x^2 \geq 2$ können die Reste X^4 sowie die einzelnen R-Reste jeweils dieselbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

20

Außerdem existieren für die oben angegebenen Variablen der Formel (5) bevorzugte Definitionen, die, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander gewählt werden können und wie folgt sind:

25

R^{14} = Wasserstoff oder C_1 - bis C_5 -Alkyl;

R^{15} = C_1 - bis C_8 -Alkylen, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester- und Urethangruppe unterbrochen sein können;

30

R^{16} = entfällt oder C_1 - bis C_8 -Alkylen, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester-, Thioester, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppe unterbrochen sein oder diese endständig tragen können;

35

R^{17} = entfällt oder Methyl, Ethyl oder Phenyl;

R^{18} = entfällt oder $-\text{CHR}^{20}-\text{CHR}^{20}-$, $-\text{S}-\text{R}^{19}-$, $-\text{Y}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^{19}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{19}-$;

R^{19} = C_1 - bis C_8 -Alkylen, wobei diese Reste durch mindestens eine Gruppe ausgewählt aus Ether-, Thioether-, Ester-, Carbonyl-, Amid- und Urethangruppe unterbrochen sein können;

5 R^{20} = Wasserstoff oder C_1 - bis C_5 -Alkyl;

X^4 = Methoxy, Ethoxy oder Chlor;

Y^3 = O oder S;

a^2 = 1;

b^2 = 1;

10 c^2 = 1 bis 6;

x^2 = 2 oder 3; und/oder

$a^2 + x^2 = 3$.

15 Dabei können die einzelnen R-Reste wiederum einfache Substituenten tragen.

Bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (5) sind demgemäß solche, bei denen mindestens eine der Variablen der Formel (5) die vorstehend beschriebene bevorzugte Definition aufweist.

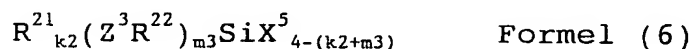
20

Weiter sind solche Oxetansilane der Formel (5) bevorzugt, bei denen die Indices a^2 , b^2 und/oder c^2 den Wert 1 haben.

25 Die Silane (5) sind über die Oxetan-Gruppen polymerisierbar und über die Reste X^4 hydrolysierbar.

Die oben genannten Silane können entweder allein oder zusammen mit anderen hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen des Siliciums, Aluminiums, Zirkoniums, Titans, Bors, Zinns, Vanadiums und/oder Phosphors zu den Polysiloxanen verarbeitet werden. Diese zusätzlichen Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form eingesetzt werden.

35 Bevorzugte weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums sind Silane der allgemeinen Formel (6)



in der

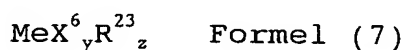
- R^{21} für eine C_1 - bis C_8 -Alkyl-, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl- oder C_6 - bis C_{14} -Arylgruppe steht;
- 5 R^{22} für eine C_1 - bis C_8 -Alkylen-, C_2 - bis C_{12} -Alkenylen- oder C_6 - bis C_{14} -Arylengruppe steht;
- X^5 für ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine C_1 - bis C_8 -Alkoxygruppe steht;
- 10 Z^3 für eine Glycidyl-, Acryl-, Methacryl-, Vinyl-, Allyl- oder Vinylethergruppe steht;
- k^2 gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;
- m^3 gleich 0, 1, 2 oder 3 ist; und
- k^2+m^3 gleich 0, 1, 2 oder 3 ist.
- 15 Unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen für die einzelnen Variablen sind:

- $R^{21} =$ eine C_1 - bis C_3 -Alkyl-, C_2 - bis C_5 -Alkenyl- oder eine Phenylgruppe;
- 20 $R^{22} =$ eine C_1 - bis C_5 -Alkylen-, C_2 - bis C_5 -Alkenylen- oder eine Phenylengruppe;
- $X^5 =$ ein Halogenatom, eine Methoxy- oder Ethoxygruppe;
- $Z^3 =$ eine Acryl- oder Methacrylgruppe;
- $k^2 =$ 0 und 1;
- 25 $m^3 =$ 0 und 1;
- $k^2+m^3 =$ 0, 1 oder 2.

Derartige Silane sind beispielsweise in der DE 34 07 087 A1 beschrieben.

30

Bevorzugte Zirkonium-, Titanverbindungen zur Cokondensation mit den genannten Silanen sind solche gemäß Formel (7)



in der

Me für Zr oder Ti steht;

5 R^{23} für ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - bis C_{12} -Alkyl-, C_1 - bis C_{15} -Alkylaryl- oder C_6 - bis C_{14} -Arylgruppe steht;

X^6 für ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder C_1 -bis C_8 -Alkoxygruppe steht;

y gleich 1 bis 4 ist;

10 z gleich 0 bis 3 ist.

Unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen für die einzelnen Variablen sind:

15 R^{23} = eine C_1 - bis C_5 -Alkyl- oder eine Phenylgruppe;

X^6 = ein Halogenatom, eine Methoxy-, Ethoxy- oder Propoxygruppe;

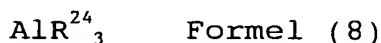
y = 4;

z = 0 oder 1, insbesondere 0.

20

Besonders bevorzugte Zirkonium- und Titanverbindungen sind $ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $ZrOCl_2$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$ und $Ti(OC_4H_9)_4$.

25 Bevorzugte Aluminiumverbindungen sind solche gemäß der Formel (8)



30 in der

R^{24} für ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder C_1 - bis C_8 -Alkoxygruppe, vorzugsweise für ein Halogenatom oder eine C_1 - bis C_5 -Alkoxygruppe steht.

35

Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$ und $AlCl_3$.

Darüber hinaus eignen sich Bortrihalogenide, Zinntetrahalogenide, Zinntetraalkoxide und/oder Vanadylverbindungen zur Cokondensation mit den oben genannten Silanen.

- 5 Die Aushärtung der Materialien erfolgt in Abhängigkeit von dem verwendeten Initiator durch thermische, photochemische oder redoxinduzierte Polymerisation.

10 Als Initiatoren für die heißhärtenden Systeme sind Peroxide, insbesondere Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctat und tert.-Butylperbenzoat bevorzugt. Darüber hinaus sind auch Azobisisobutyroethylester, 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN), Benzpinakol und 2,2'-Dialkylbenzpinakole geeignet.

- 15 Als Initiatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Systeme, zum Beispiel Benzoylperoxid, Lauroylperoxid oder vorzugsweise Dibenzoylperoxid, zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dimethylsym.-xylidin oder anderen strukturverwandten Aminen eingesetzt.
- 20 Amin und Peroxyd werden üblicherweise auf zwei unterschiedliche Komponenten des Dentalwerkstoffs verteilt. Beim Mischen der aminhaltigen Basenpaste mit der peroxidhaltigen Initiatorpaste wird durch die Reaktion von Amin und Peroxid die radikalische Polymerisation initiiert.

- 25 Als Initiatoren für die Photopolymerisation können zum Beispiel Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte Photoinitiatoren sind die α -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil,
- 30 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Besonders bevorzugt wird Campherchinon und 2,2-Methoxy-2-phenyl-acetophenon und insbesondere α -Diketone in Kombination mit Aminen als Reduktionsmittel verwendet. Bevorzugte Amine sind 4-(N,N-Dimethylamino)-benzoesäureester, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-
- 35 Dimethylsym.-xylidin und Triethanolamin. Darüber hinaus sind auch Acylphosphine, wie z.B. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-

oder Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-N-propylphenylphosphinoxid als Photoinitiatoren besonders geeignet.

5 Für die Härtung von kationisch polymerisierbaren Systemen eignen sich besonders Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze, wie z.B. Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat oder -hexafluoroantimonat sowie die in der WO 96/13538 und WO 98/47047 beschriebenen Photoinitiatorsysteme.

10 Weiterhin können die Mischungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit organischen oder anorganischen Partikeln oder Fasern gefüllt sein. Als Füllstoffkomponenten eignen sich insbesondere amorphe, kugelförmige Materialien auf der Basis von Mischoxiden aus SiO_2 , ZrO_2 und/oder TiO_2 mit einer mittleren
15 durchschnittlichen Partikelgröße von 0,005 bis 2,0 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 1 μm , wie sie beispielsweise in der DE-PS 32 47 800 offenbart werden, mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure sowie Makro- oder Mini-Füllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver mit einer
20 durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 20 μm , vorzugsweise 0,5 bis 5 μm , sowie röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumfluorid. Unter Mini-Füllstoffen werden Füllstoffe mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 1,5 μm und unter Makro-Füllstoffen Füllstoffe mit einer Partikelgröße von 10 bis 20 μm verstanden.

25 Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten bezogen auf ihre Gesamtmasse:

- 30 (a) 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Cluster gemäß Formel (I),
- (b) 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer polymerisierbarer Komponenten,
- 35 (c) 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2,0 Polymerisationsinitiator,
- und
- (d) 0 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff.

Die obige Zusammensetzung kann in Abhängigkeit vom gewünschten Anwendungszweck weiter optimiert werden. So enthält ein Material, das sich besonders als dentales Füllungsmaterial eignet, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Materials vorzugsweise:

5

(a) 5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Cluster gemäß Formel (I),

(b) 0 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer polymerisierbarer Komponenten,

10 (c) 0,2 bis 2,0 Gew.-% 2,0 Polymerisationsinitiator, und

(d) 5 bis 80 Gew.-% Füllstoff.

Ein Dentalmaterial, das sich besonders als dentaler Zement eignet, enthält, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Materials, vorzugsweise:

15

(a) 5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Cluster gemäß Formel (I),

20 (b) 0 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer polymerisierbarer Komponenten,

(c) 0,2 bis 2,0 Gew.-% 2,0 Polymerisationsinitiator, und

(d) 5 bis 60 Gew.-% Füllstoff.

25

Ein Dentalmaterial, das sich besonders als dentales Beschichtungsmaterial eignet, enthält, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Materials, vorzugsweise:

30 (a) 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Cluster gemäß Formel (I),

(b) 5 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer polymerisierbarer Komponenten,

(c) 0,2 bis 2,0 Gew.-% 2,0 Polymerisationsinitiator,

35 und

(d) 0 bis 40 Gew.-% Füllstoff.

Ganz besonders bevorzugt sind Materialien, die als weitere polymerisierbare Komponente (b) 10 bis 90 Gew.-% Polysiloxan und 0 bis 40 Gew.-% polymerisierbare organische Monomere enthalten, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Dentalmaterials.

5

Diese Zusammensetzungen eignen sich besonders als Dentalmaterialien, ganz besonders als Adhäsive, beispielsweise für Inlays, Beschichtungsmaterialien, Zemente und insbesondere Füllungsmaterialien. Generell sind die Zusammensetzungen besonders für solche Anwendungen geeignet bei denen die Aushärtung des Materials in der Mundhöhle erfolgt.

10

Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien weisen nach der Polymerisation nur einen minimalen Gehalt an mit wäßrigen oder alkoholischen Lösungsmitteln herauslösbaren unpolymerisierten Bestandteilen auf, was eine deutliche Verbesserung gegenüber herkömmlichen Dentalwerkstoffen darstellt, da toxische Nebenwirkungen durch monomere Bestandteile unterdrückt werden.

15

Erfindungsgemäß werden zur Herstellung von Dentalmaterialien Cluster mit definierter Größe und Gestalt, d.h. reine, definierte Verbindungen mit bekannter Stöchiometrie eingesetzt, besonders bevorzugt Cluster mit monodisperser Massenverteilung. Auf diese Weise lassen sich die Materialeigenschaften der Dentalwerkstoffe, wie beispielsweise E-Modul, Festigkeit, Härte und Abrasivität, kontrolliert einstellen und verbessern. Dentalmaterialien die 1 bis 2 unterschiedliche Cluster enthalten sind bevorzugt.

20

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert

30

Beispiel 1:

Synthese des Oxozirkonium-Methacrylat-Clusters der Zusammensetzung $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$

5

Zu 1,73 g (3,6 mmol) einer 80 %-igen Lösung von Zirkoniumbutylat ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) in n-Butanol wurden 2,04 g (24 mmol) Methacrylsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für einen Tag bei Raumtemperatur stehengelassen und der gebildete Niederschlag unter
10 Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Es ergaben sich 1,09 g (86% Ausbeute) an farblosen kubischen Kristallen die in Chloroform, Ethanol oder Toluol löslich sind.

15 Beispiel 2:

Synthese von Matrixstoffen auf Kieselsäurepolykondensat-Basis

A) Hydrolytische Kondensation von Bis[(methacryloyloxy)propoxycarbonylethyl)-[3-(triethoxysilylpropyl)]amin:
20

16,1 g (26 mmol) Bis[(methacryloyloxy)propoxycarbonylethyl)-[3-(triethoxysilylpropyl)]amin, das durch Michael-Addition von 3-Aminopropyltriethoxysilan an 2-(Acryloyloxyethyl)-propylmethacrylat zugänglich ist (vgl. EP 1 022 012), wurden in 37,5 ml
45 wasserfreiem Ethanol gelöst und unter Zugabe von 2,81 g einer wäßrigen 0,1 N Ammoniumfluoridlösung hydrolytisch kondensiert. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und es blieben ca. 12 g eines relativ niedrigviskosen Harzes (SG-1) mit einer Viskosität von $\eta =$
30 ca. 8 Pas (23°C) zurück. Bei dieser und allen anderen Viskositätsangaben handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um die Rotationsviskosität gemessen mit einem Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Meßsystem, CV = 120 (Modell CVO 120 der Firma Bohlin).
35

B) Hydrolytische Kondensation von (3-Triethoxysilylpropylamino-carbonyl)buttersäure-(1,3(2)-bismethacryloyloxypropyl)ester:

10,9 g (20 mmol) (3-Triethoxysilylpropylamido)buttersäure-(1,3-
5 (2)-bismethacryloyloxypropyl)ester, der durch Amidbildung aus 3-Aminopropyltriethoxysilan mit dem Addukt aus Glycerindimethacrylat und Glutarsäureanhydrid erhalten wurde (vgl. EP 1 022 012), wurden in 98,2 ml wasserfreiem Ethylacetat gelöst und unter Zugabe von 1,08 g 0,5 N Salzsäure hydrolytisch kondensiert. Nach
10 30 Minuten Rühren bei 40°C wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das erhaltende Harz nach Lösen in einer Mischung aus 35 g tert.-Butylmethyl-ether, 12 g THF und 1,45 g (12 mmol) 2,4,6-Trimethylpyridin durch tropfenweise Zugabe von 1,96 g (18 mmol) Trimethylchlorsilan silyliert.
15 Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und dann über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben ca. 6 g eines viskosen Harzes (SG-2) mit einer Viskosität von η =
20 ca. 75 Pas (23°C).

Beispiel 3:

25 Herstellung von Dentalmaterialien auf der Basis von Clusteren gemäß Beispiel 1

Ausgehend von dem Cluster $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ aus Beispiel 1 und den Matrixstoffen SG-1 und SG-2 wurden verschiedene Materialien
30 hergestellt. Dabei wurden die Cluster als 10 %-ige Lösung in Ethanol mit den Matrixstoffen gemischt und nach Zugabe der Initiator-komponenten das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Die Zusammensetzungen (Masse-%) der so hergestellten ungefüllten Materialien M-1 bis M-5 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Be-
35 stimmung der mechanischen Eigenschaften wurden aus den Zusammensetzungen Prüfkörper mit den Abmessungen 25 x 2 x 2 mm hergestellt und diese durch Belichten mit Licht einer Wellenlänge von

390 bis 500 nm (6 Minuten) ausgehärtet. Hierzu wurde eine dentale Strahlungsquelle des Typs Spectramat der Firma Vivadent verwendet. Die Biegefestigkeit (BF) bzw. der Biege-E-Modul (BEM) wurden nach der ISO-Norm 4049 (2000) bestimmt, wobei die Prüfkörper vorher bei 37°C für 24h in Wasser gelagert wurden. Darüber hinaus wurden BF- und BEM-Werte auch von Proben gemessen, die für 24 h bei 37°C trocken gelagert wurden.

10 Tabelle 1: Zusammensetzung (Masse-%) der ungefüllten Materialien M-1 bis M-5

	M-1*)	M-2	M-3*)	M-4	M-5
SG-1	98,7	88,7	-	-	-
SG-2	-	-	98,7	88,7	78,7
15 Zr-Cluster aus Beispiel 1	-	10,0	-	10,0	20
Photoinitiator ^{a)}	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

*) Vergleichsbeispiel ohne Cluster

20 a) als Photoinitiator wurde eine Mischung aus 0,3 % Campherchinon, 0,6 % 4-(N,N-Dimethylamino)-benzoesäureethylester und 0,4 % Acylphosphinoxid (Lucerin TPO, BASF) verwendet

Tabelle 2: Biegefestigkeit (BF) und Biege-E-Moduls (BEM) der Materialien M-1 bis M-5

	M-1*)	M-2	M-3*)	M-4	M-5
5 BF trocken (MPa)	46	47	48	59	70
BF H ₂ O-Lagerung (MPa)	31	52	36	60	60
BEM trocken (MPa)	1230	1900	1820	2100	2400
BEM H ₂ O-Lagerung (MPa)	1000	1920	1750	2270	2600

*) Vergleichsbeispiel ohne Cluster

Zur Herstellung der Kompositpasten K-1 bis K-5 wurden die ungefüllten Materialien M-1 bis M-5 mit den in Tabelle 3 angegebenen Mengen an Füllstoff gemischt. Als Füllstoffe wurden silanisierte
15 pyrogenen Kieselsäure mit einer mittleren Primärteilchengröße von 40 nm und einer BET-Oberfläche von 50 m²/g (silanisiertes Aerosil OX-50, Degussa), Ytterbiumtrifluorid mit einer mittleren Korngröße von 5 µm und einer BET-Oberfläche von < 7,5 m²/g (YbF₃, Auer Remy), silanisiertes SiO₂-ZrO₂-Mischoxid mit einer Primärteilchengröße von 130 bis 230 nm (Sphärosil, Tokoyma Soda) und
20 silanisiertes Bariumsilikatglas (Ba-Si-Glas) mit einer mittleren Partikelgröße von 1,2 µm verwendet. Die Füllstoffkomponenten werden mittels eines Kapselvibrators eingearbeitet.

25 Anschließend wurden die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul gemessen, jeweils nach 24stündiger Lagerung in Wasser oder im Trockenen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Kompositpasten K-1 bis K5
(Angaben in Masse-%)

	K-1*)	K-2	K-3*)	K-4	K-5
ungefülltes Material	25,0 (M-1)	25,0 (M-2)	25,0 (M-3)	25,0 (M-4)	25,0 (M-5)
Aerosil OX-50	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
YbF ₃	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Sphärosil	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Ba-Si-Glas	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0

*) Vergleichsbeispiel ohne Cluster

Tabelle 4: Biegefestigkeit (BF) und Biege-E-Moduls (BEM) der
Komposite K-1 bis K-5

	K-1*)	K-2	K-3*)	K-4	K-5
BF trocken (MPa)	94	96	89	101	103
BF H ₂ O-Lagerung (MPa)	68	100	89	110	113
BEM trocken (MPa)	6400	8900	8150	9100	9840
BEM H ₂ O-Lagerung (MPa)	5500	9300	7160	9750	10900

*) Vergleichsbeispiel ohne Cluster

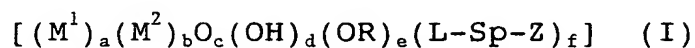
Die Ergebnisse zeigen (Tabellen 2 und 4), daß die Zugabe von Clustern der Zusammensetzung $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ jeweils zu einer Verbesserung der Festigkeit und zu einer Erhöhung des E-Moduls Materialien führt. Darüber hinaus läßt sich bei den clusterhaltigen Materialien auch eine Erhöhung des E-Moduls nach Wasserlagerung

beobachten, während der E-Modul bei den nichtmodifizierten Proben M-1/K-1 und M-3/K-3 nach Wasserlagerung abnimmt.

5 Proben der ausgehärteten Komposite K-2 und K-4 wurden zerstoßen und die Bruchstücke in Ethanol bei 37°C dispergiert. Nach 72 h wurden die festen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Es ergab sich praktisch kein Rückstand, was auf eine vollständige Einbindung der polymerisationsfähigen Komponenten in das Polymernetzwerk der Kompositmatrix hinweist.

Patentansprüche

1. Dentalmaterial enthaltend einen Cluster gemäß der allgemeinen Formel



in der

- M^1 , M^2 unabhängig voneinander jeweils für ein Metallatom der III. oder V. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente stehen;
R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;
L eine koordinierende Gruppe mit 2 bis 6 komplexierenden Zentren ist;
Sp eine Spacergruppe ist oder entfällt;
Z eine polymerisationsfähige Gruppe ist;
a eine Zahl von 1 bis 20 ist;
b eine Zahl von 0 bis 10 ist;
c eine Zahl von 1 bis 30 ist;
d, e unabhängig voneinander jeweils eine Zahl von 0 bis 30 sind;
f eine Zahl von 2 bis 30 ist,

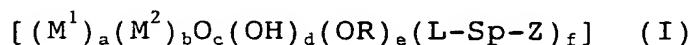
wobei eine eventuell vorhandene Ladung des Clusters (I) durch Gegenionen ausgeglichen wird.

2. Dentalmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- M^1 , M^2 = unabhängig voneinander Ti und/oder Zr;
R = eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen;
L = α -Hydroxycarboxylat ($-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$), α -Aminocarboxylat ($-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$), β -Diketonat ($[-\text{C}(-\text{O}^-)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{R}^*]$; mit $\text{R}^* = \text{Alkyl}$, vorzugsweise C_1 - bis C_6 -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - bis C_3 -Alkyl, ins-

- besondere Methyl, Sulfonat ($-\text{SO}_3^-$) oder Phosphonat ($-\text{PO}_3^{2-}$), besonders bevorzugt Carboxylat ($-\text{COO}^-$);
- Sp = eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Oxyalkylengruppe 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 bis 6 Sauerstoffatomen oder eine Arylengruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei der Spacer Sp eine oder mehrere, vorzugsweise 0 bis 2 der Gruppen O, S, CO-O, O-CO, CO-NH, NH-CO, O-CO-NH, NH-CO-O, und NH enthalten kann; besonders bevorzugt eine Alkylengruppe mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder entfällt;
- Z = eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, eine Epoxid-, Oxetan-, Vinylether-, 1,3-Dioxolan-, Spiroorthoe-ster-, besonders bevorzugt eine Methacryl- und/oder Acrylgruppe;
- a = 2 bis 11;
- b = 0 bis 4.
3. Dentalmaterial nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß L-Sp-Z für Acrylat, Methacrylat, Oleat, Allylacetoacetat und/oder Acetoacetoxyethylmethacrylat steht.
 4. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Cluster 1 bis 4 Arten von Liganden des Typs L-Sp-Z enthält.
 5. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Cluster eine monodisperse Massenverteilung aufweist.
 6. Dentalmaterial nach Anspruch 2 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Indices c bis f solche Werte annehmen, daß die positiven Ladungen des oder der Metalle vollständig ausgeglichen werden.

7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß M^1 gleich M^2 ist.
8. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere weiteren polymerisierbaren Komponenten enthält.
9. Dentalmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere polymerisierbare Komponente ein polymerisierbares Polysiloxan, ein ionisch und/oder radikalisch polymerisierbares organisches Monomer oder eine Mischung davon ist.
10. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einem Initiator für die ionische und/oder radikalische Polymerisation, Füllstoff und/oder weitere Additiven enthält.
11. Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf seine Gesamtmasse
 - (a) 5 bis 90 Gew.-% mindestens eines Clusters gemäß Formel (I),
 - (b) 10 bis 90 Gew.-% weitere polymerisierbare Komponente,
 - (c) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Polymerisationsinitiator,und
 - (d) 0 bis 90 Gew.-% Füllstoff enthält.
12. Verwendung eines Clusters der allgemeinen Formel



in der

M^1 , M^2 unabhängig voneinander jeweils für ein Metallatom der III. oder V. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente stehen;

- R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;
- L eine koordinierende Gruppe mit 2 bis 6 komplexierenden Zentren ist;
- Sp eine Spacergruppe ist oder entfällt;
- Z eine polymerisationsfähige Gruppe ist;
- a eine Zahl von 1 bis 20 ist;
- b eine Zahl von 0 bis 10 ist;
- c eine Zahl von 1 bis 30 ist;
- d, e unabhängig voneinander jeweils eine Zahl von 0 bis 30 sind;
- f eine Zahl von 2 bis 30 ist,

wobei eine eventuell vorhandene Ladung des Clusters (I) durch Gegenionen ausgeglichen wird, als Dentalmaterial oder zur Herstellung eines Dentalmaterials.

13. Verwendung nach Anspruch 12 als Adhäsiv, Beschichtungsmaterial, Zement oder Füllungsmaterial.

Zusammenfassung

Dentalmaterial enthaltend einen Cluster gemäß der allgemeinen Formel $[(M^1)_a(M^2)_bO_c(OH)_d(OR)_e(L-Sp-Z)_f]$ (I), in der M^1 , M^2 unabhängig voneinander jeweils für ein Metallatom der III. oder V. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente stehen; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; L eine koordinierende Gruppe mit 2 bis 6 komplexierenden Zentren ist; Sp eine Spacergruppe ist oder entfällt; Z eine polymerisationsfähige Gruppe ist; a eine Zahl von 1 bis 20 ist; b eine Zahl von 0 bis 10 ist; c eine Zahl von 1 bis 30 ist; d, e unabhängig voneinander jeweils eine Zahl von 0 bis 30 sind; f eine Zahl von 2 bis 30 ist, wobei eine eventuell vorhandene Ladung des Clusters (I) durch Gegenionen ausgeglichen wird.